

Family list

1 application(s) for: **JP58198556 (A)**

**1 EASILY DISPERSIBLE COMPOSITION OF WATER-SOLUBLE
HIGH-MOLECULAR MATERIAL**

Inventor: UMEKAWA OSAMU ; TSUJI KATSUJI **Applicant:** KATAYAMA CHEMICAL WORKS CO
(+1)

EC: **IPC:** *B01D21/01; C08L33/00; C08L33/02; (+10)*

Publication info: **JP58198556 (A)** — 1983-11-18

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-198556

(43)Date of publication of application : 18.11.1983

(51)Int.Cl.

C08L 33/04

B01D 21/01

C08L 33/26

(21)Application number : 57-082167

(71)Applicant : KATAYAMA CHEM WORKS CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1982

(72)Inventor : UMEKAWA OSAMU
TSUJI KATSUJI
KATAYAMA SAKAE

(54) EASILY DISPERSIBLE COMPOSITION OF WATER-SOLUBLE HIGH-MOLECULAR MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a granulated compsn. having a large particle size and exhibiting excellent dispersibility in water, by utilizing a bonding action due to the dissolution of a high-molecular material for granulation by using a water-soluble org. solvent capable of dissolving the high-molecular material.

CONSTITUTION: An easily dispersible compsn. of a water-soluble high-molecular material is a granule consisting of 1pt.wt. water-soluble high-molecular material (A) having a coagulating effect (e.g. partial hydrolyzate of polyacrylamide having an MW of 2,000,000-12,000,000), 0.1-10pts.wt. water-soluble inorg. or org. salt (B) such as NaCl or (NH₄)₂SO₄ and optionally a required amount of a moisture absorbent (C) such as Na₂CO₃ or CaCl₂ and is obtd. by carrying out granulation in such a manner that component B wetted with a small amount of a water-soluble org. solvent capable of dissolving component A, such as ethylene glycol, or a mixture thereof with component C and the powder of component A are treated and, if necessary, component C is added thereto and the resultant mixture is granulated.

(2)

特開昭58-198556

モノリ又は何種アンモニウムである特許請求の範囲第7項記載の組成物。

04 水溶性無機又は有機塩が、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム又は硫酸アンモニウムである特許請求の範囲第7項記載の組成物。

05 水溶性高分子を溶解しうる水溶性有機溶剤が、トリメチレンジグリコール、エチルアルコール、ジエチレンジグリコール、ジエチレンジグリコール、トリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ジプロピレンジグリコール、分子重量200以下のポリエチレンジグリコール、1,3-ブタンジオール、5-ペンタジオール、グリセリンのような多価アルコール類；メチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、メチルカルビトール、プロピレンジグリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類；又はモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンのような低級アルカノールアミン

溶剤0.004〜0.2重量部及び任意に緩衝剤0.05〜1重量部が用いられる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

2. 発明の詳細な説明

この発明は水溶性高分子の易分散性組成物に関する。さらに詳しくは水溶性高分子の塗料物からなり変化した水分散性及び潤滑性を有し、塗料剤や脱脂剤として好適に用いられる易分散性組成物に関する。

建築効果を有する水溶性高分子（以下「高分子」と称す）は建築用あるいは農水防除等の有用な用途を有するが、このものを使用するに当たっては、適量タンク中で例えば0.1〜1.0重量部のごとき適当な濃度で調製された高分子水溶液として用いられる。

しかしこの水溶液は普通その粘度、新たな清水に高分子を加え溶解して調製するが、瓶蓋の形状又は作業等の都合上、一旦各用途に使用され、タンク中に残存する少量の水溶液中に水及

特開昭58-198556(2)

びある特許請求の範囲第1〜3項のいずれかに記載の組成物。

04 水溶性高分子を溶解しうる水溶性有機溶剤が、エチレンジグリコール、ジエチレンジグリコール、トリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、グリセリン、メチルセロソルブ又はフェニルセロソルブである特許請求の範囲第1〜3項のいずれかに記載の組成物。

05 水溶性高分子を溶解しうる水溶性有機溶剤がエチレンジグリコール、ジエチレンジグリコール又はグリセリンである特許請求の範囲第1〜3項のいずれかに記載の組成物。

06 塩化物が硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸マグネシウム又は塩化カルシウムからなる特許請求の範囲第1〜3項のいずれかに記載の組成物。

03 水溶性高分子の粉末1重量部に対して、水溶性無機又は有機塩0.1〜7重量部、水溶性有機

高分子を補充添加して調製することも行われる。しかしこのようにして高分子水溶液を調製する場合、上記何れの場合も大量を調製する場合「まど」現象が起り長時間の操作によつてもほとんど溶解しないという厄介な問題があるとともに清水に溶解する場合に比し、粘性のある残存溶液中での調製は長時間の操作が必須であるという作業性の面での不利がある。

これらの問題を解決するため、従来、高分子の粉末表面に多価アルコール、グリセリンなどでコーティングしたり、高分子に軟物油、硬物油などを混和したりすることが提案されている。さらに、最近では高分子の粉末に、シロウ酸、珪石酸のような弱平膜またはこれらの粉末酸との反応によつて発泡する性質を有する粉末増量を配合し、「めれ」の状態である間に物理的に互いの粒子間の隙間を詰める方法として気泡を利用した組成物も提案されている。（特開昭53-61636号）

また、高分子粉末に、微細水を含む粉末のある無機塩を配合し、これに結晶水として含有する水

(3)

特開昭58-198556

の水を添加することにより粉末又は顆粒状の組成物を導る提案もなされている(特開昭58-28812号)。

しかし、これらは経済面や技術面から必ずしも満足し得るものではない。

一方、高分子粉末と水溶性無機化合物及び沸点150℃以上の常態有機化合物を配合した組成物が提案されている(特開昭56-5839号公報)。この提案は、上記液状有機化合物自体の粘性に基づく粘着作用を利用したものであり、高分子粉末中の微細粉末粒子との作用によつて集合させると共に、高分子粉末の粒子表面に水溶性無機化合物を被覆させるものである。

しかしながら、このようにして得られた組成物は若干遊散しているものの液状有機化合物自体の粘性が薄いためその遊散粒子の大きさは小さく、水に対する分散性も不充分で依然「まきこ」を生じ易いという問題を有していた。

この発明はかような従来の問題を解決すべくなされたものである。この発明の発明者は水溶性無機塩や有機塩を溶媒とする高分子の液状物

について鋭意研究を重ねた結果、液状にも高分子を溶解できる水溶性有機溶剤を用い高分子の溶解による粘着作用を適切に利用することにより大りな粘着で優れた水分散性を示す遊散組成物が得られる事実を見出しこの発明に到達した。

かような、対象とする高分子を溶解させて遊散する技術思想自体、前記液状有機化合物の粘性に基づく粘着作用を利用するものと全く異なるものである。

かくしてこの発明によれば遊散効能を有する水溶性高分子(重量部、水溶性無機又は有機塩0.1〜1.0重量部及び任意に必要量の賦形剤とからなる組成物であり、その遊散が該水溶性高分子を溶解しうる水溶性有機溶剤の少量で覆われた水溶性無機又は有機塩あるいはこれに所望により賦形剤を添加した組成物と、該水溶性高分子粉末とを混合し、さらに所望により賦形剤を添加混合して得られる水溶性高分子の水分散性組成物が提供される。

この発明の上記「処置」とは混合、成膜等の混和操作を主とする遊散処理を意味し乾燥工程を含んでいてもよい。

この発明によつて提供される遊散組成物は使用に当り、水に希釈する際に極めて容易に分散され均一な溶液を与える。さらに一部残存する高分子粉末に補充調整する際にも問題のない組成物が提供される。その上、この発明の組成物は金属への腐食性がなく、保存安定性に優れ、取扱いが簡便であるなどの利点を有するものである。

この発明における水溶性有機溶剤は水溶性高分子の遊散時にのみ作用し均一で大きな遊散物を与える効果を有する。従つて遊散後において該有機溶剤は大気中に揮散してもよく、組成物中での有無を問わない。

この発明の組成物に使用する水溶性高分子としては、遊散効能を有し親水性あるいは親水の二次的効果としての親水を両持する親水剤として用い得る合成、半合成又は天然の分子量約10万〜1500万の高分子が使用可能であり、溶解時の

イオン性もアニオン系、ノニオン系、カチオン系等いずれのものも使用可能でありこれらの混合であってもよい。これらのうち、合成高分子、とくにポリメタクリル又はメタクリル系の重合体又は共重合体を用いるのが最も適当である。かような高分子としては分子量約200万〜約1200万のポリメタクリルアミド部分加水分解物(アニオン系)、ポリメタクリルアミド(ノニオン系)、ポリメタクリルアミドコポリマー化合物やポリジメタクリルアミドコポリマー化合物(カチオン系)、ポリジメタクリルアミドコポリマー化合物の塩化メタル又はジメタル塩(カチオン系、カチオン系)あるいはこれら二種以上からなる混合物、等が挙げられる。

かような高分子は粉末、とくに粒径0.5〜0.15μm(20〜100ナノグラム)のものを用いるのが適当である。

この発明に用いる水溶性無機又は有機塩としては有機無機(過酸、入等)うる粉末状、好ましくは20〜100ナノグラムで水溶性有機溶剤を含有しかつその表面を該有機溶剤の親和性で被覆しう



(4)

特開昭58-198556

るものであればよく、塩基性塩、酸性塩、中性塩のいずれであつてもよい。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、コハク酸又はクエン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩もしくはアンモニウム塩が挙げられる。

さらにこれらは含水塩であつてもよく無水塩であつてもよく、含水塩を形成しない塩であつてもよい。ただし、含水塩を用いた際には促進する低圧剤を添加して乾燥しうる水分を吸収させることが造粒組成物の流動安定性の点から望ましい。また、無水塩を用いた際には、水溶性有機溶剤が溶解とされるため潤滑状態とするために潤滑剤と相混分過剰に含ませる必要がある。かような点から含水塩を形成しない塩を用いるのが簡便で好ましい。含水塩を形成しない塩の好適なものとしては、具体的には、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸三水素カリウム、重硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。これら

アミン、N-エチルピペリジン、トリエタノールアミン等の低級アルカノールアミン類等が挙げられる。より具体的には、例として高分子として4級カチオン性のポリメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル又はジメチル硫酸塩を用いた場合には、前記溶剤をそれぞれ好適に用いることができる。また、3級カチオン性のポリメチルアミノエチルメタクリレートを用いた場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ又はフエールセロソルブを用いるのが適切であり、ポリアクリルアミドのごときアニオン性の高分子を用いた場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール又はグリセリンを用いるのが適切である。さらにポリアクリルアミド部分加水分解物のごときアニオン性の高分子の場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール又はグリセリンを用いるのが適切である。これらのうち取り扱いや経済性の点からはグリコール類、

特開昭58-198556(4)

のうら塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム及び硫酸アンモニウムがより好ましい造粒物が得られ、水分散性に優れる点で最も好ましい。

この発明における水溶性高分子を溶解しうる水溶性有機溶剤は、少なくとも高分子を充分に溶解でき、かつ溶解時においても適切に粘度を示すものが適切である。溶解性が不十分であると高分子粘着の蓄積作用が不充分で所望の造粒物が得られず、また溶解速度が遅すぎると高粘度となり造粒時に固着化して不均一となつて好ましくない。かような水溶性有機溶剤としては、エチルアルコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、分子重200程度のポリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン等の多価アルコール類；メチルセロソルブ、フエールセロソルブ、メチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；又はモノエタノールアミン、ジエタノール

グリコールエーテル類又はグリセリンを用いるのが好ましく、幾多の高分子に広く適用できる点からエチレングリコール、ジエチレングリコール又はグリセリンを用いるのがより好ましい。

従つて、一つの好ましい観点によればこの発明は製薬効果を有する水溶性高分子；重量部、水溶性無機又は有機塩0.1〜10重量部及び任意に必要量の低圧剤とからなる造粒物であり、その造粒がエチレングリコール、ジエチレングリコール又はグリセリンの少量で促進させた水溶性無機又は有機塩あるいはこれに所望により低圧剤を添加した混合物と該水溶性高分子粉末とを処理し、さらに所望により低圧剤を添加混合して行なわれてなる水溶性高分子の水分散性組成物を提供するものである。

一方、この発明における低圧剤としては含水塩を形成しうる水溶性無機塩すなわち、結晶水を含有する水溶性無機塩が適当である。具体的には、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム及び塩化カルシウム等

(5)

特開昭58-198556

特開昭58-198556(5)

が与えられる。既述効果の点でこれらの無機塩を用いるのが好ましい。かような既述剤は、既述のごとく造粒時に添加してもよく造粒後添加してもよい。

この発明の組成物を製造するに際し、具体的に後段で処理する高分子1重量部に対して0.1～1.0重量部、好ましくは0.1～0.7重量部相当の水性性無機又は有機塩に少量の配水性有機溶剤が添加され混合される。かような混合は例えばV型混合機内で実質的に無水の条件下で行なわれる。この操作により軟潤剤が無機又は有機塩に充分に分散されその表面が潤滑状態となる。場合によっては溶剤をスプレーして潤滑させてもよい。なお、上記「少量」としては高分子1重量部に対して0.003～0.3重量部が適当であり、0.004～0.2重量部が好ましい。広いて、水性性高分子粉末1重量部と上記無機又は有機塩とを充分に混合することにより上記潤滑状態の無機又は有機塩の表面に分散した高分子が、溶剤の作用により溶解して凝着性を示し、これによつて多数の無機又は有機塩が凝着する点不適當である。

を添加して潤滑状態を調整すると共に造粒後に添加して潤滑凝着性を悪化しかつ脱出する残留水分や溶剤を吸収することが好ましい。なお、吸湿剤の使用は混合容器の器壁に各成分が付着するのを防止する点からも望ましい。なお、場合によつては吸湿剤を用いずに造粒物を強制乾燥させても同様な効果が得られる。

上記吸湿剤の添加量は重量で高分子1重量部に対して0.01～2重量部、好ましくは0.05～1重量部添加される。

なお、この発明において水性性無機又は有機塩が0.1重量部未満では造粒が不均一又は一部閉鎖状態となり分散性が不良であり、1.0重量部を越えると造粒は良好であるが、未造粒物が多量残存し使用上好ましくない。また、水性性有機溶剤が0.003重量部未満ではやはり均一な造粒物が得られず、0.3重量部を越えると造粒時に泥状となつてしまい造粒不陸で不適當である。

さらに吸湿剤が0.01重量部未満では吸湿効果はほとんど得られず、2重量部を越えると必要

は有機塩を調整剤として高分子粉末が漸次結合して造粒径2～3mmの造粒が行なわれる。なお、造粒操作を通じて充分に操作を行なうことがより均一な造粒組成物を得る点で好ましい。このようにして得られた造粒組成物は優れた水分散性を有するが、造粒物表面に残留する凝着性や、時間の経過と共に生ずる残留水分や過剰有機溶剤の影響によつて造粒粒子同士が凝着して団塊化し、造粒組成物の流動性が損なわれ水分散性が低下するおそれがある。従つて造粒が充分進行して所望の造粒物を得た後に吸湿剤を添加混合しておくことが好ましい。吸湿剤を添加することによりこれらが造粒物表面を被覆して残留する凝着性を阻害しかつ造粒後における脱出する水分や過剰有機溶剤が吸収されてこれらの影響が減少し良好な流動性が長期保持される。ことに含水塩を被とする場合には吸湿剤の使用は特に好ましい。かような吸湿剤はこれ以外に無機又は有機塩と水性性有機溶剤との混合操作時に添加されてもよい。実用上、造粒操作時に凝着性を阻害しない程度の少量の吸湿剤

な吸湿剤が残留する点不適當である。

このようにして得られた造粒物の造粒は上記配合割合を適化させることにより種々調整することができ、通常実用上便利な造粒径2～3mmの造粒物が得られる。

なお、この発明の各成分としてそれぞれ各例示物の混合物を用いてもさしつかえない。

かような本願の高分散性組成物は水及び一旦調製した高分子水溶液に容易に分散溶解し、賦液剤や配水助剤として極めて有用である。

従来の高分子凝集剤の粉末を水中へ一度に必要量投入すると、各粉末粒子と水との接触面積が必要以上に大いいため粉末が充分分散するよりも早く粉末表面が水と接触して粒子表面の高分子が溶解ゲル状化して互いに結合し高粘性の凝集ゲル状態を形成し、その凝集各粒子内部への水の浸透が溶解ゲル状態によつて妨害されていわゆる「まきこ」を生じ高分子の分散性が阻害される。これに対し、この発明の造粒組成物は水性性無機又は有機塩と高分子粉末又はこの粉末同士が結合して



(6)

特開昭58-198556

きた粉末状とが置換式に交互に結合したものであり、多数の高分子粉末又はその粉末粒間に上記塩類が入り込み、いれ換えれば両者がそれぞれ分散状態で結合した状態^{1~4番、ことに、}の造粒物からなるため、水中へ一度に多量投入しても、大粒粒により高分子と水との接触面積が小さく大粒粒間のすきまが広いのでゲル状を形成することなく容易に粒子間に水が浸透し水中へ分散する。そして分散された各粒子内部に浸透した水によって粒子中の塩類は直ちに溶解しそれによつて粒状がくたけて造粒されていた高分子粉末が散乱し、その結果まきこを形成することなく高分子が水中へ容易に分散溶解するものと例じられる。

さらに緩衝剤の添加を行つたこの造粒の組成物は上記に加えて保存安定性とともに高湿で長時間保存した場合の団塊化等の実質や組成物製造の際の過剰水分による団塊化および容器への付着を防止することができると見られる組成物である。

次いで必要に応じて緩衝剤を添加混合して調製した。又比較例31~33では高分子と上記塩類とを充分混合の後、水溶性有機溶剤を加えて充分に混合し、次いで必要に応じて緩衝剤を添加混合して調製した。又比較例37~39では高分子・上記塩類と水溶性有機溶剤の3者を同時に充分に混合し、次いで必要に応じて緩衝剤を添加混合して調製した。又実施例11~17及び44は、各成分を添加混合の後、塩類による強制乾燥を行つた。

また表1に示した性状とは次のことを意味する。

1. 造粒性

造粒粒子が均一なものは◎印、造粒粒子の粒径がやや不均一又は造粒粒子が小さいものは○印、部分的にしか造粒しないもの、団塊化するものは全く造粒しないものは×印とした。

2. 粒径

組成物粒子の粒径(単位は μ)。

3. 安定性

組成物50gを流すサンプル瓶に注ぎ、27℃恒温度に7日間放置した後取り出し、サンプル

特開昭58-198556(6)

以下実施例、比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明を限定するものではない。

水溶性高分子としては、1.カチオン系高分子(A.ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル塩-ジメチルアミノエチルメタクリレートアクリルアミド共重合体；B.ポリジメチルアミノエチルメタクリレート；C.ポリメチルアミノエチルメタクリレート；D.ポリアクリルアミドモノマーに水性物)；2.アニオン系高分子(ポリアクリルアミド部分加水分解物)；3.ノニオン系高分子(ポリアクリルアミド)を用いて各種の組成物を調製し、その性状を測定し、表1の1~3に示した(表内の数字は置換部を示す)。組成物は次のようにして調製した。即ち、調製又は有機塩類と水溶性有機溶剤とを充分に混合し、次いで高分子を加えて再び充分に混合し、次いで必要に応じて緩衝剤を添加混合して調製した。混合はいずれもV型混合機を用いて行つた。但し、比較例25~30では、高分子と水溶性有機溶剤を充分に混合の後上記塩類を加えて充分に混合し、

ル塩を乾燥させ、組成物粒子同士の間隔が狭くなり、充分流動性を有するものは○印、粒子同士の接着が見られるがその接着力が弱く、サンプル瓶を転倒することにより流動性が回復するものは△印、粒子同士の接着が強く団塊化しているものは×印とした。

4. 分散試験

大阪市水20gを2段の3枚羽根付攪拌機(回転数300rpm)で攪拌中の容器内に、被検組成物を高分子濃度として20g同時投入し、まきこの発生の有無を観察した。

次いで、被検組成物を大阪市水に溶解し、攪拌速度が5cps及び10cpsの2種の水溶液を調製した。これら各水溶液20gを上記と同様の条件で攪拌し、被検組成物を高分子濃度として20g同時投入し、まきこの発生の有無を観察した。

いずれの試験においても組成物が均一に分散しまきこを発生しないものは◎印、10cpsの水溶液ではまきこを発生するが5cpsの水溶液

(7)

特開昭58-198556

特開昭58-198556(ア)

及び大阪市水では均一に分散し、ままとを発生しないものは○印、10 cps 及び5 cps の水溶液ではままとを発生するが、大阪市水においてはままとを発生しないものは△印、いずれの試験においてもままとを発生するものは×印とした。

表 1 - 1 A

1. カチオン系高分子

A. アクリル酸/ビニルアルコール/メタクリレート/アクリル酸共重合体(分子重約650万)

高 分 子	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
水性性薬液又は有機薬液	NaOH 2.5	KOH 2.5	NH ₄ OH 2.5	(NH ₄) ₂ SO ₄ 2.5	KNO ₃ 2.5	NH ₄ NO ₃ 2.5	NH ₄ H ₂ PO ₄ 2.5	無水EDTA/COONa 2.5	無水Na ₂ CO ₃ 2.5
水溶性	メタクリルアルコール 1.5	5.0	1	1	5.0	0.5	0.5	0.5	0.5
殺菌剤	無水MgSO ₄ 1.0	+	+	+	+	+	+	+	1.7
1. 分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2. 安定性	2~3	2~3	2~3	2~3	1~4	1~3	1~4	1~2	1~3
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4. 分散性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○

高 分 子	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
水性性薬液又は有機薬液	無水CaCl ₂ 2.0	無水K ₂ CO ₃ 2.7	無水Na ₂ CO ₃ 1.7.5	Na ₂ CO ₃ ・H ₂ O 2.5	Na ₂ CO ₃ ・10H ₂ O 2.5	Na ₂ SO ₄ ・10H ₂ O 2.5	Na ₂ CO ₃ ・6H ₂ O 2.0	CaCl ₂ ・4H ₂ O 2.5	OSL ₂ ・2H ₂ O 1.7
水溶性	メタクリルアルコール 1.5	+	2.5	メタクリルアルコール 1.0	0.5	+	+	+	メタクリルアルコール 0.5
殺菌剤	無水MgSO ₄ 1.5	1.4	2.0	+	2.0.4	+	+	+	2
1. 分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2. 安定性	1~2	1~2	1~2	2~3	1~2	1~3	1~3	1~3	1~3
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4. 分散性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○

-24-

-375-

【裏面有】



(8)

特開昭58-198556

特開昭58-198556 (B)

表 1-1 A (続)

高分子	実施例 19	比較例 1	比較例 2	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
水溶性無機又は有機系	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5.0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5.0	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20.2	—	—	—	—	—
水溶性有機系	スチレングリコール 1.4	スチレングリコール 0.8	スチレングリコール 0.0	スチレングリコール 0.8	スチレングリコール 0.8	スチレングリコール 0.8	スチレングリコール 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8
吸着剤	無水 MgSO_4 2.0	無水 MgSO_4 2.0	無水 MgSO_4 4.5	無水 MgSO_4 2.0	—	—	—	—	—
1. 濃度性	○	×	×	○	○	○	○	○	○
2. 収率	1~3	2以下	2~10 及び1以下	2~3	2~3	2~3	2	2~3	2~3
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4. 水分散性	○	×	×	○	○	○	○	○	○

高分子	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34
水溶性無機又は有機系	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20.2	—	—	—	—	NH_4Cl 20.5	NH_4Cl 20.0	—	NH_4Cl 20.5
水溶性有機系	スチレングリコール 0.8	1,2-エタンジオール 0.8	1,2-エタンジオール 0.8	スチレングリコール 0.8	グリセリン 0.8	スチレングリコール 1.5	スチレングリコール 1.0	スチレングリコール 1.0	スチレングリコール 1.6
吸着剤	無水 MgSO_4 2.0	無水 MgSO_4 2.0	無水 MgSO_4 2.0	無水 CaCl_2 2.0	無水 MgCO_3 2.0	無水 MgSO_4 2.0	—	—	—
1. 濃度性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2. 収率	2~3	2~3	2	2	2~3	1~2	2~3	2~3	1~2
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4. 水分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

-22-

表 1-1 A (続)

高分子	実施例 35	実施例 36	実施例 37	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
水溶性無機又は有機系	NH_4Cl 20.2	NH_4Cl 20	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20.2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20.2	—	—	—	—	—
水溶性有機系	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8
吸着剤	無水 MgSO_4 2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
1. 濃度性	○	○	○	×	×	×	×	×	×
2. 収率	2~3	2	1~2	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4. 水分散性	○	○	○	×	×	×	×	×	×

高分子	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17
水溶性無機又は有機系	NH_4Cl 20.2	—	—	NH_4Cl 20.2	NH_4Cl 20.2	NH_4Cl 14	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20.0	NH_4Cl 20	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20.2
水溶性有機系	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	スチレングリコール (分子重100) 0.8	水 1.2	水 0.0	スチレングリコール 1.6	スチレングリコール 0.1	スチレングリコール 0	スチレングリコール 0.8
吸着剤	無水 MgSO_4 2.0	—	—	無水 MgSO_4 1.6	—	無水 MgSO_4 2.0	—	—	—
1. 濃度性	×	×	×	×	×	×	×	×	×
2. 収率	1以下	1以下	1以下	2以下	2~3 及び1以下	2~3	2以下	1以下	1以下
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4. 水分散性	×	×	×	×	×	×	×	×	×

-23-

-376-

(9)

特開昭58-198556

特開昭58-198556(9)

表 1 - 1 A (続)

	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	実施例 25	実施例 26
高分子	50	50	50	50	50	50	100	50	50
水溶性無機又は有機質	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.5	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.5	—	NH_4Cl 4.5	NH_4Cl 5.5
水溶性有機質	リノール酸 0.5	リノール酸 0.5	ヒマシ油 0.5	α-ノルボル100 0.5	α-スチレン80 0.5	—	—	エチルアルコール 1	エチルアルコール 0.5
吸着剤	無水 MgSO_4 50	—	—	—	—	—	—	—	—
1. 造粒性	×	×	×	×	×	×	×	○	○
2. 粒径	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	2~5	2
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	△	△
4. 水分吸着	×	×	×	×	×	×	×	○	○

	比較例 40	比較例 41	比較例 42	比較例 43	比較例 44	比較例 45	比較例 46	比較例 47	比較例 48
高分子	50	50	50	50	50	50	50	50	50
水溶性無機又は有機質	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.5	NaCl 4.5	NH_4Cl 5.5	NH_4Cl 5.5	NH_4Cl 4.5	NaCl 5.5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.5	NH_4Cl 2.0	NH_4Cl 4.5
水溶性有機質	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0
吸着剤	—	—	—	—	—	無水 MgSO_4 50	無水 MgSO_4 50	無水 MgSO_4 50	—
1. 造粒性	○	○	○	○	○	×	×	×	×
2. 粒径	2~5	2	2~5	5	2~5	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下
3. 安定性	△	△	△	△	○	○	○	○	△
4. 水分吸着	○	△	○	○	○	×	×	×	×

メチレンブチロール—メチレンブチロールの重合体(分子量200)を主成分とする重合体(メチレンブチロール重合体)
α-スチレン—α-スチレンの重合体(分子量80)を主成分とする重合体(α-スチレン重合体)
—27—

表 1 - 1 A (続)

	比較例 29	比較例 30	比較例 31	比較例 32	比較例 33	比較例 34	比較例 35	比較例 36
高分子	70	30	50	50	50	50	70	30
水溶性無機又は有機質	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5	NaCl 2.0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5	NH_4Cl 2.0	NH_4Cl 4.5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5
水溶性有機質	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0
吸着剤	無水 MgSO_4 1.0	—	無水 MgSO_4 5.0	無水 MgSO_4 1.0	無水 MgSO_4 2.0	—	無水 MgSO_4 1.0	—
1. 造粒性	×	×	×	×	×	×	×	×
2. 粒径	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下
3. 安定性	○	○	○	○	○	△	○	○
4. 水分吸着	×	×	×	×	×	×	×	×

	比較例 37	比較例 38					
高分子	50	50					
水溶性無機又は有機質	NaCl 2.5	NH_4Cl 4.5					
水溶性有機質	メチレンブチロール (分子量200) 1.0	メチレンブチロール (分子量200) 1.0					
吸着剤	無水 MgSO_4 5.0	—					
1. 造粒性	×	×					
2. 粒径	2~5 及び1以下	2~5 及び1以下					
3. 安定性	○	△					
4. 水分吸着	×	×					

-28-

-377-

【裏面有】



(10)

特開昭58-198556

昭58-198556(10)

表 1 - 1 B

B. ポリ(メタクリル)エチルメタクリレート重合体(分子量500万)

	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	実施例 51	実施例 52
高分子	50	+	+	+	+	+	+	+
水溶性無機又は有機塩	NaOH 24 無水CaSO ₄ 8	NH ₄ OH 22.5 +	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10.5 +	KOH 22	KOH 22.5 無水CaSO ₄ 11.5	NH ₄ OH 22.5 無水CaSO ₄ 11.5	(NH ₄) ₂ SO ₄ 4.9	NaOH 4.9
水溶性有機溶剤	メチレングリコール 8	トリメチレンジオール 8.5	ポリエチレングリコール(分子量200) 8.5	メチルカルビトール 1	トリス(ヒドロキシメチル)アミン 8	1,5-ヘキサンジオール 8	ポリエチレングリコール(分子量500) 1	メチルカルビトール 1
吸着剤	無水CaSO ₄ 1.5	+	+	2.0	—	—	—	—
1. 造粒性	○	○	○	○	○	○	○	○
2. 収率	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
3. 安定性	○	○	○	○	△	△	△	△
4. 粉分回収率	○	○	○	○	○	○	○	○

	比較例 39	比較例 40	比較例 41	比較例 42				
高分子	50	+	+	150				
水溶性無機又は有機塩	NH ₄ OH 42.9	NH ₄ OH 8.4	(NH ₄) ₂ SO ₄ 6.0	—				
水溶性有機溶剤	メチレンジオール 8.1	エチレンジオール 1.5	—	—				
吸着剤	—	—	—	—				
1. 造粒性	×	×	×	×				
2. 収率	2以下	5~20	1以下	1以下				
3. 安定性	△	×	○	○				
4. 粉分回収率	×	×	×	×				

表 1 - 1 C

C. ポリ(メタクリル)エチルメタクリレート(分子量500万)

	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59	実施例 60	比較例 43	比較例 44	比較例 45
高分子	50	+	+	+	+	+	+	+	+	+	100
水溶性無機又は有機塩	NH ₄ OH 22.5	NH ₄ OH 22.5	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10.5	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10.5	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10.5	NH ₄ OH 22.5	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10.5	KOH 22.5	NH ₄ OH 22.5	NH ₄ OH 22.5	—
水溶性有機溶剤	メチレンジオール 8.1	グリコール 3.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	—
吸着剤	無水CaSO ₄ 1.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—
1. 造粒性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
2. 収率	2	2	1~2	1~2	1~2	2	2	1~2	2以下	5~20	1以下
3. 安定性	○	○	○	○	○	△	△	△	△	×	×
4. 粉分回収率	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

表 1 - 1 D

D. ポリアクリルアミド(分子量500万)

	実施例 61	実施例 62	実施例 63	実施例 64	実施例 65	実施例 66	比較例 46	比較例 47	比較例 48
高分子	50	+	+	+	+	+	+	+	100
水溶性無機又は有機塩	(NH ₄) ₂ SO ₄ 4.9	+	+	NH ₄ OH 4.9	+	+	NH ₄ OH 4.9	NH ₄ OH 4.9	—
水溶性有機溶剤	メチレンジオール 1.2	グリコール 1.2	グリコール 1.2	グリコール 1.2	グリコール 1.2	グリコール 1.2	グリコール 1.2	グリコール 1.2	—
吸着剤	無水CaSO ₄ 1.0	+	+	+	+	+	+	+	—
1. 造粒性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
2. 収率	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	2以下	5~20	1以下
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	△	△	×
4. 粉分回収率	○	○	○	○	○	○	×	×	×

(11)

特開昭58-198556

特開昭58-198556(11)

表 1 - 3
2. アニオン系高分子
ポリアクリルアミド系加水分解物 (分子量 900~1000万, 加水分解率 25~65%)

	実施例 67	実施例 68	実施例 69	実施例 70	実施例 71	実施例 72	実施例 73	実施例 74	比較例 49	比較例 50	比較例 51
高分子	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100
水溶性無機又は有機塩	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.9	—	—	NH_4Cl 2.2	—	NH_4Cl 4.9	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4.8, 5	NH_4Cl 4.8, 5	NH_4Cl 2.4	—
水溶性有機溶剤	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	—
水相用	無水 MgSO_4 1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	無水 MgSO_4 1.0	—
1. 凝集性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
2. 沈降	2	2	1~2	1~2	2	2	2	2	2以下	5~15	1以下
3. 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
4. 易分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

表 1 - 4
3. ノンオン系高分子
ポリアクリルアミド (分子量 900~1000万)

	実施例 75	実施例 76	実施例 77	実施例 78	実施例 79	実施例 80	比較例 52	比較例 53	比較例 54
高分子	50	50	50	50	50	50	50	50	100
水溶性無機又は有機塩	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.8	—	—	NH_4Cl 4.9	—	NH_4Cl 4.8, 5	NH_4Cl 4.8, 5	NH_4Cl 2.4	—
水溶性有機溶剤	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	グリコール 1.5	—
水相用	無水 MgSO_4 1.0	—	—	—	—	—	—	無水 MgSO_4 1.0	—
1. 凝集性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
2. 沈降	2	2	2	2	2	2	2以下	5~20	1以下
3. 安定性	○	○	○	△	△	△	×	×	○
4. 易分散性	○	○	○	○	○	○	×	×	×

-47-

次に実施例結果について説明する。

1. カチオン系高分子

A. アクリルアミド-ジメチルアミノエチルメタクリレート-4-ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル塩共重合体 (分子量 約450万)

高分子単位 (比較例 24) では、安定性は良好であるが、水への易分散溶解性が不足であり、事実ままと生じ一旦ままと生じると長時間攪拌を行っても溶解しない。また混合される水溶性無機又は有機塩の比率が少なすぎたり無添加の場合 (比較例 1, 2) は、各項目の性状が不良となりやはり水へ添加した時ままと生じる。また水溶性有機溶剤が高分子を十分に溶解しない場合 (比較例 3~11 及び 15~22) には、高分子と水溶性無機又は有機塩が本発明の態に凝集しないためやはり水へ添加した時ままと生じる。又本発明の水溶性有機溶剤を使用したとしてもその比率が少なすぎたり多すぎたりした場合 (比較例 14, 15) には、凝集粒子が小さかったり固塊化した

りしてやはり水へ添加した時ままと生じたり十分に溶解しなかつたりする。

例外として水を使用した時 (比較例 12, 13) には、高分子の溶解が早すぎたその溶解力が弱く凝集が不均一になったり凝集粒子が小さかったりしてやはり水へ添加した時にはままと生じる。さらに本発明の重量比率の範囲内であっても、混合手順が本発明と異なった場合 (比較例 25~28) には、凝集性が不均一になったり固塊化したり凝集粒子が小さすぎたりして不良となりやはり水へ添加した時には、ままと生じる。

しかし高分子、水溶性無機又は有機塩および水溶性有機溶剤を本発明の重量比率の範囲で本発明の混合手順において配合 (実施例 3~4, 3) すれば凝集性が良好となり、水はもとより一旦作製した懸濁液水溶液にも容易に分散溶解するようになる。さらに高分子、水溶性無機又は有機塩、水溶性有機溶剤および攪拌剤を本発明の重量比率で、本発明の混合手順において配合 (実施例 1~2, 7) すればすべての項目の性状について良好となり、

【裏面有】



(12)

特開昭58-198556

長期間の保存性に優れ水はもとより一旦作製した組成物水溶液にも容易に溶解するため実用上極めて有用な組成物が提供される。又殺菌剤を添加するかわりに遮光物を加減乾燥しても（実施例44）上記と同様に長期の保存性に優れ、水はもとより一旦作製した組成物水溶液にも容易に溶解し、その他の性状も満足すべきものであった。

B. ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩化ナトリウム（分子量500万）

この高分子も1.Aの高分子と同様に高分子、水溶性無機又は有機塩および水溶性有機溶剤を本発明の重量比率の範囲で本発明の配合手順において配合した場合（実施例49～52）遮光性が良好となり水はもとより一旦作製した組成物水溶液にも容易に溶解するようになる。さらに高分子と水溶性無機又は有機塩、水溶性有機溶剤および殺菌剤とを本発明の重量比率の範囲で本発明の配合手順において配合した場合（実施例45～48）には、すべての項目の性状について良好となり、長期間の保存性に優れ水はもとより一旦作製した組

成物水溶液にも容易に溶解するため実用上極めて有用な組成物が提供される。

C. ポリメチルアクリレート（分子量500万）

この高分子も1.Aの高分子と同様に高分子、水溶性無機又は有機塩および水溶性有機溶剤を本発明の重量比率の範囲で本発明の配合手順において配合（実施例54～58）すれば遮光性が良好となり、水はもとより5 cps以下の粘度の組成物水溶液にも容易に分散溶解するようになる。さらに高分子、水溶性無機又は有機塩、水溶性有機溶剤および殺菌剤を本発明の重量比率で本発明の配合手順において配合（実施例61～65）すればすべての項目の性状について良好となり、長期間の保存性に優れ水はもとより5 cps以下の粘度の組成物水溶液にも容易に溶解するため実用上極めて有用な組成物が提供される。

D. アハオン系高分子及びノニオン系高分子

高分子、水溶性無機又は有機塩および水溶性有機溶剤を本発明の重量比率の範囲で本発明の配合手順において配合（実施例72～74及び78～80）すれば遮光性が良好となり、水はもとより

特開昭58-198556(12)

組成物水溶液にも容易に溶解するため実用上極めて有用な組成物が提供される。

D. ポリジメチルアミノエチルメタクリレート（分子量500万）

この高分子も1.Aの高分子と同様に高分子、水溶性無機又は有機塩および水溶性有機溶剤を本発明の重量比率の範囲で本発明の配合手順において配合した場合（実施例53～56）遮光性が良好となり水はもとより一旦作製した組成物水溶液にも容易に溶解するようになる。さらに高分子と水溶性無機又は有機塩、水溶性有機溶剤および殺菌剤とを本発明の重量比率の範囲で本発明の配合手順において配合した場合（実施例59～62）には、すべての項目の性状について良好となり、長期間の保存性に優れ水はもとより一旦作製した組成物水溶液にも容易に溶解するため実用上極めて有用な組成物が提供される。水溶性有機溶剤がエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの場合には、一旦作製した10 cpsの粘度の高分子水溶液にも容易に溶解する点で特に

5 cps以下の粘度の組成物水溶液にも容易に分散溶解するようになる。さらに高分子、水溶性無機又は有機塩、水溶性有機溶剤および殺菌剤を本発明の重量比率で本発明の配合手順において配合（実施例67～71及び75～77）すればすべての項目の性状について良好となり、長期間の保存性に優れ水はもとより5 cps以下の粘度の組成物水溶液にも容易に溶解するため実用上極めて有用な組成物が提供される。

効力試験例

某屎尿処理場A,B,C,Dの余剰汚泥に対し、所定の高分子凝集剤又はその製剤化組成物を添加し、シャクターにて攪拌を行なう（150 rpm 1分間）と汚泥は凝集し、フロックを形成する。この汚泥を浮遊しとり、小型遠心脱水機にかけ（8500 rpm 1分間）脱水した。その時のケーキ（脱水汚泥）の秤量からの稠度状態、脱水汚泥の濃度及びケーキの含水率を測定した。結果を表2に示す。但し、添加量は凝集剤換算とする。

(13)

特開昭58-198556

特開昭58-198556(13)

表 2

凍皮路 製造名	高 分 子 産 品 類 名	原料組成 物 均 方	製造用 圧 力 (MPa)	製造状態	加水分解後の水への 溶解性(%)	
A	アクリルアミド-ジメチルアミ ノエチルメタクリレート-ジメ チルアミノエチルメタクリレ ート塩化ナトリウム共重合体 (分子量550万)	比較例24	30	良好	177	89.2
		実施例4	30	良好	185	88.2
		* 3	30	良好	178	85.4
B	*	比較例24	15	*	24.5	90.8
		実施例4	15	*	20.4	88.9
		* 3	15	*	20.4	89.0
C	ポリジメチルアミノエチルメ タクリレート塩化ナトリウム (分子量500万)	比較例42	125	*	29.2	85.3
		実施例46	125	*	25.2	88.9
		* 47	125	*	27.3	84.3
D	ポリジメチルアミノエチルメ タクリレート (分子量500万)	比較例45	200	*	19.1	88.6
		実施例58	200	*	19.3	87.4